

스퍼터 조건에 따라 TiO₂/Ag계 박막의 결정구조 및 광학특성

차영원 · 이경준* · 김영환

홍익대학교 금속·재료공학과

*한국통신 품질보증단

Effect of Sputter Parameters on Crystal Structure and Optical Properties of TiO₂/Ag Films

Young-Won Cha, Kyung-Joon Lee* and Young-Hwan Kim

Dept. of Mat. Sci. & Metall. Eng., Hong Ik Univ. Seoul 121-792

*Quality Assurance Center, Korea Telecom, Seoul 140-113

요 약 TiO₂/Ag계 적층형 투명 열절연 박막의 최적 제작조건 설정을 위한 기초 연구로써, 스퍼터 조건에 따른 결정구조 및 광학특성 변화거동을 관찰하였다. 반응성 스퍼터링에 의한 TiO₂ 박막 제작 시 Po₂/P_A ≤ 0.2에서는 α-TiO₂의 결정구조였으나, Po₂/P_A > 0.2에서는 기판 온도(RT~370°C) 및 열처리 온도(100~800°C)에 관계없이 non-stoichiometric 화합물로 판명되어, 산소 분압비가 TiO₂의 조성 제어에 가장 중요한 변수로 나타났다. TiO₂ 박막은 열처리 온도의 증가(100~800°C)에 따라 굴절률이 증가(2.19~2.37)하는 경향이었는데, 이는 박막의 밀도증가에서 기인하는 것으로 판단된다. Ag 박막은 (111)면과 (200)면이 우세한 결정립으로, 기판 온도(RT~370°C) 및 열처리(100~800°C)에 따라 등축상의 결정립 성장을 관찰할 수 있었다.

Abstract The paper is a fundamental study, in which the effect of sputter parameters on crystal structure and optical properties of TiO₂ and Ag thin films is discussed to optimize the fabrication conditions of TiO₂/Ag-based multilayer transparent heat-mirror. While fabricating by reactive sputtering, TiO₂ films were crystalline at Po₂/P_A ≤ 0.2, and turned into amorphous when Po₂/P_A > 0.2 regardless both of substrate temperature in the range of RT to 370°C and of annealing temperature in the range of 100 to 800 °C. This indicates that the most important factor to determine the stoichiometry of TiO₂ is the O₂ partial pressure(Po₂/P_A). TiO₂ refractive index(2.19~2.37) increased with annealing temperature(100~800 °C), which resulted from densification. Ag film was crystalline phase having a preferred orientation with (111) and (200) planes, and crystallinity also increased with increasing substrate temperature(RT~370°C) and annealing temperature(100~800°C).

1. 서 론

가시광선은 대부분 투과시키며, 열선인 적외선은 반사하는 분광 선택성을 지니는 투명 열절연 박막중, 굴절률이 크며 가시광선의 투과도가 높은 유전체 세라믹스인 TiO₂를 반사 방지층으로, 적외선 반사율이 높고 굴절률이 작은 금속 Ag를 반사층으로 하는 TiO₂/Ag계 적층형 투명 열절연 박막의 스퍼터 조건에 따른 결정구조 및 광학특성 변화거동에 관한 연구를 수행하였다.

다층박막의 분광 선택성은 각 단일박막의

광학특성에 지배받으므로 가시광선 및 적외선 영역의 파장 범위에서 각 단일박막의 굴절률, 투과도 및 반사도등 광학특성에 대한 정확한 분석이 선행되어야 한다. 한편 단일박막의 광학특성은 두께 및 미세구조등에 크게 영향받으며, 특히 스퍼터법에 의해 제작된 박막의 미세구조는 공정중에 수반되는 제조변수들에 의해 결정되므로 원하는 광학특성을 지닌 박막의 제작을 위해서는 두께 및 미세구조를 균일하고 정밀하게 제어할 수 있는 기술의 개발이 필수적이다^{1, 2)}.

본 연구는 스퍼터법에 의해 제작된 TiO₂/

Ag계 적층형 투명 열절연 박막의 최적 제작 조건 확립을 위한 기초 작업으로서, TiO_2 박막은 산소 분압비 조절로 화학양론비(stoichiometry)의 제어가 용이한 반응성 스퍼터링법^{3, 4)}을, Ag 박막은 두께의 정밀제어에 유리한 RF 스퍼터링법을 사용하여 각각 제작하였다. 스퍼터시 산소 분압, 기판 온도, 열처리 조건 등을 주요 변수로 조사하였으며, X-선 회절 분석 및 주사전자현미경 관찰등을 통해 박막의 결정 배향성 및 미세구조를 분석하는 한편, ellipsometer를 사용하여 굴절률을 측정하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 DC/RF 마그네트론 스퍼터링 장치는 크게 ① 반응 챔버, ② 배기계, ③ 사극 질량분석기(QMS), ④ 마그네트론, ⑤ 히터, ⑥ 전원 공급장치 및 ⑦ 제어판 등으로 구성되어 있으며, 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 챔버는 스테인리스 강(304L) 재질의 원통형으로, 도입되는 모든 가스는 MFC/GFC에 의해 0.1sccm 오차범위내로 유입량을 조절하였으며, 약 700°C까지 온도조절이 가능한 히터가 내장되어 기판을 가열하면서 실험이 가능하였다. 기판에는 0~1,000V까지 bias를 인가할 수 있고, 기판 지지대는 기판의 공전과 자전이 가능하여 연속적으로 다층박막을 제작할 수 있으며, 타겟/기판 간격은 4~8cm 범위에서 임의로 조절이 가능하도록 설계되어 있다. 배기계는 터보 분자 펌프(TMP) 및 로

터리 펌프(RP)로 구성되어 약 8×10^{-7} torr 이상의 초기 진공도를 얻을 수 있으며, 소형의 TMP와 RP를 별도로 QMS에 부착하여 챔버내 가스의 종류와 분압비를 산출하였다. 타겟 지지대에는 Nd계 4" 마그네트론(800G)이 내장되어 있다.

기판은 알칼리 용액, 아세톤 및 isopropyl alcohol 순으로 초음파 세척하고, 각 단계마다 이온교환 증류수로 세정하여 기판 지지대에 장착하고, RP 및 TMP를 가동하여 압력을 약 8×10^{-7} torr 정도로 안정화시킨 후, 약 10분간 알곤 가스로 퍼징(purging)하였다. 퍼징 후 챔버를 약 8×10^{-7} torr로 다시 배기한 상태에서 MFC/GFC로 알곤 압력 2×10^{-2} torr로 조절한 후, 전력 10W(500V \times 0.02A)의 조건에서 Ar^+ 로 약 5분간 기판을 이온세정(bombardment cleaning) 하였다. 다시 알곤가스로 퍼징하고 타겟을 셔터로 가린 상태에서 작업 압력 3×10^{-4} torr, 전류 약 0.8A의 조건에서 예비 스퍼터링(pre-sputtering)을 약 10분간 행하여 타겟을 세정하였다. 이어서 다시 약 10분간 알곤 가스 퍼징을 한 후 배기하여 초기 진공 8×10^{-7} torr로 유지한 상태에서 알곤 및 산소를 작업하고자 하는 분압으로 조절하고, 약 2분간 플라즈마를 안정화시킨 후 셔터를 열어 스퍼터링하였다.

박막의 두께는 alpha-step(tenco instruments)을 이용하여 측정거리 2,000 μ m, 하중 15mg의 조건에서 각 시편마다 10회 이상 측정하여 최대/최소값을 제외한 후 산술평균하였다. 결정성은 X-선회절 분석장치(Rigaku)를, 표면 형상은 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 분석하였으며, SEM 관찰사 TiO_2 박막의 전기전도도가 낮아 시료 표면이 대전되는 것을 방지하기 위해 ion coater를 사용하여 0.1torr, 6mA의 조건에서 약 5분간 시료에 Au coating을 하였다. TiO_2 박막의 굴절률은 단색광 파장(633nm) ellipsometer(Rudolph Auto EL2)로 측정한 delta와 psi값을 DAFIBM 프로그램에 입력하여 계산에 의해서 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 TiO_2 박막

반응성 스퍼터링

반응성 스퍼터링의 메커니즘에 대해 일반적

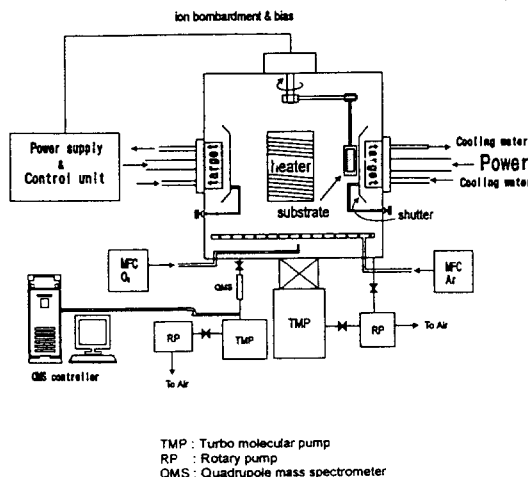


Fig. 1. Schematic diagram of sputter system.

으로 보고된 바에 따르면 산화물이 형성되는 위치는 첫째, 금속 타겟 위에서의 산화물 형성과, 둘째, 기판위에서 흡착된 산소와 스퍼터된 금속원자 사이의 반응에 의해 산화물이 형성되는 두가지가 제시되고 있다. 이 두 가지 이외에도 플라즈마내에서의 반응도 언급되고 있으나 반응이 일어날 가능성이 희박하고, 반응이 일어나더라도 이차전자와의 충돌에 의해 분해될 확률이 높다.

Fig. 2는 작업 압력 3×10^{-3} torr, 기판 온도 상온, 타겟/기판 간격 6cm, DC 전력 밀도 4.15 W/cm^2 의 조건에서 챔버내 산소 분압을 $P_{O_2}/P_{Ar}=0 \sim 1.0$ 로 변화시키며 TiO₂의 성막속도를 관찰한 결과이다. 성막속도는 산소 분압 증가에 따라 약간 증가하다가 감소하는 경향이었는데, 특히 산소 분압이 $P_{O_2}/P_{Ar} \approx 0.2$ 에 이르면 급격히 감소함을 관찰할 수 있었다.

이는 반응성 스퍼터링시 일반적인 현상으로, 산소 분압이 증가함에 따라 성막속도가 급격히 하락하는 임계 산소 분압이 존재하는데, 스퍼터링률(sputter yield)이 금속 타겟의 산화속도보다 빠를 경우 '금속 모드 스퍼터링(metallic mode sputtering)'에 의해 성막속도가 빠르나, 스퍼터링률이 금속 타겟의 산화속도보다 느리면 금속 타겟이 산화되어 '유전체 모드 스퍼터링(dielectric mode sputtering)'으로 천이되기 때문이다⁵⁾. 즉, 금속 타겟 스퍼터링률을 R_s , 금속 타겟 표면 산화율을 R_0 라 하면 R_s 및 R_0 에 의해 타겟표면의 상태가 결

정되는데, $R_s > R_0$ 이면 타겟표면에 산화물이 형성되지 않으며 이미 존재하던 산화물도 제거되거나, 산소 분압이 증가하여 $R_s < R_0$ 가 되면 타겟의 산화가 발생하여 스퍼터링률이 급격히 감소한다. 스퍼터링률은 재료의 종류에 따라 상이한 값을 가지나 일반적으로 산화물의 스퍼터링률은 금속에 비해 상당히 작으므로 타겟 표면에 산화가 발생하면 성막 속도가 급격히 감소하는 것이다⁶⁾. 이때 인가 전압이 증가하면 R_s 가 증가하므로 임계 산소 분압이 이에 따라 증가한다고 보고되고 있다⁷⁾.

한편 반응성 스퍼터링시 타겟의 산화에 대해 S.Schiller⁸⁾에 의하면 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)의 경우, 방전 전류 밀도(discharge current density)가 타겟표면 전체에 걸쳐 일정하지 않으므로 산화막의 형성 정도는 타겟내에서도 위치에 의존하며, 타겟 산화가 발생한 경우라도 스퍼터링 되는 것은 산화물이 아니고 금속과 산소원자인데 각각의 Ar⁺에 대한 스퍼터링률이 다르므로 타겟의 조성과 기판상의 조성은 상이하게 되나, 정상 상태(steady state)에 이르면 타겟의 조성 and 기판상의 조성이 일치한다는 보고도 있다. 또한 산소와 같이 가벼운 성분은 결핍될 가능성이 크므로, 기판상에서의 화학반응이 산화막의 조성에 큰 영향을 미치는데 이때 기판상에 공급되는 산소는 화학 흡착된 산소가 주공급원이라는 보고도 있다⁹⁾.

결정구조

일반적으로 스퍼터링에 의해 제작된 박막의 결정구조에 영향을 미치는 주요 인자로서 작업 압력, 인가 전력, 기판 온도 및 타겟/기판 간 거리 등이 있으나, 산화물 박막을 형성시키는 경우는 알곤 가스와 산소 가스의 분압비(P_{O_2}/P_{Ar}) 및 기판 온도가 가장 중요한 변수인 것으로 알려져 있다^{10, 11)}.

한편 스퍼터링시 압력이 증가하면 박막은 조밀한 구조(dense structure)와 상대적으로 다공질인 구조(porous structure)가 혼합되어 빛의 산란 손실(light scattering loss)을 초래하므로 투과도가 감소하게 되며, 스퍼터링 압력이 더욱 증가하면 공극(void)이 많은 구조를 가지므로 빛은 이 공극을 아무 손실 없이 통과하게 되어 투과도가 증가하게 된다.

결정성이 양호한 TiO₂ 박막을 얻기 위해서

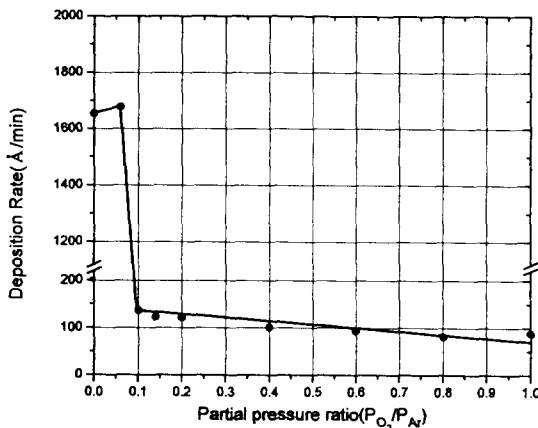


Fig. 2. Effect of O₂ partial pressure on TiO₂ deposition rate (T/S spacing=6cm, $P_1=3 \times 10^{-3}$ torr, DC 4.15 W/cm^2).

는 산소 분압이 어느 임계값 이상이 되어야 하나, 알곤 가스가 지배적인 상황에서 산소 분압이 임계값을 크게 초과하면 스퍼터링률이 감소하며 기관에서의 응축 에너지 또한 낮아져 박막의 증진 밀도를 저하시키는 결과가 나타난다⁽²⁾. 또한 산소가스가 지배적인 경우에서도 과도한 타겟의 산화가 발생하며, 이에따른 스퍼터링률의 감소를 유발하여 결과적으로 증진밀도가 낮아지게 된다. 이러한 낮은 증진 밀도의 박막은 대기중 노출시 수분흡착의 가능성이 높으므로 박막의 광학특성과 내구성의 악화를 초래한다. 따라서 산소 분압은 원하는 TiO_2 박막이 형성될 수 있는 최소값으로 맞추어져야 할 것이다. 이상의 내용들을 종합해볼때 박막의 결정구조 및 광학특성은 박막의 조밀도와 직접적인 관련이 있으며, 조밀도는 작업 압력, 산소 분압, 인가 전력 및 기관 온도 등 많은 변수를 지니고 있음을 알 수 있다.

광학박막의 분광특성은 박막 구조에 따라 민감하게 변화하므로 성막조건에 따른 박막의 결정화거동 및 결정 배향성을 알아보기 위해 X-선 회절분석을 실시하였다. 특히 반응성 스퍼터링에 의한 TiO_2 박막의 제작시 당량비를 맞추기 위해서는 기관 온도와 산소 분압이 중요한 변수이므로 이에 대해 중점적으로 분석하였다.

Fig. 3은 작업 압력 3×10^{-3} torr, 타겟/기관 간격 6cm, 전력 밀도 $\text{DC } 4.15\text{W}/\text{cm}^2$, 기관 온도 상온의 조건에서 산소 분압을 Fig. 2에서 확인되었던 임계 산소 분압 이상의 범위인 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.2 \sim 0.6$ 로 변화시키며 제작한 TiO_2 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 산소 분압 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.2$ 에서 제작된 TiO_2 박막은 $\alpha\text{-TiO}_2$ 의 결정성을 관찰할 수 있었으나, 비교적 산소 분압이 높은 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.3 \sim 0.6$ 에서는 결정성을 관찰할 수 없었다. $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.2$ 의 조건은 Fig. 2에서 확인되었던 반응성 스퍼터링에 의한 TiO_2 의 제작시 임계 산소 분압에 해당되는 산소 분압비이며, 이는 반응성 스퍼터링에 의한 TiO_2 박막 제작시 결정성 TiO_2 를 얻기 위해서는 산소 분압비를 임계 산소 분압비 이상의 최소조건으로 조절해야 함을 알 수 있는 결과이다.

이어서 산소 분압에 따른 X-선 회절분석

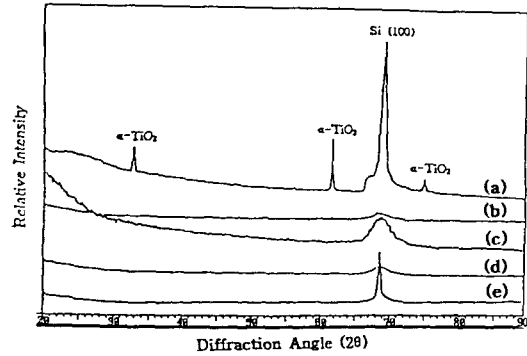


Fig. 3. XRD patterns of TiO_2 deposited in $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}$ of (a) 0.2, (b) 0.3, (c) 0.4, (d) 0.5, and (e) 0.6

결과 결정성을 관찰할 수 없었던 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} > 0.2$ 에서 제작된 TiO_2 박막의 기관 온도 및 열처리 조건에 따른 결정성 여부를 분석하였다. 먼저 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} > 0.2$ 의 조건에서 기관 온도를 상온 $\sim 370^\circ\text{C}$ 까지 변화시키며 제작된 TiO_2 박막을 X-선 회절분석한 결과, 아무런 회절 피크도 관찰할 수 없었다. Fig. 4는 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.5$, 기관 온도 370°C 에서 제작한 TiO_2 박막의 X-선 회절분석 결과이다. 이와 같은 성막조건에서 얻어진 TiO_2 박막은 비양론성(non-stoichiometric) 화합물임을 알 수 있었는데, 기관 온도가 370°C 에 이르기까지 뚜렷한 결정성을 보이지 않는 것은 이미 형성된 TiO_x 화합물이 안정화되어 이 보다 고온으로 가열하기 이전에는 재결정이 일어나지 않음을 보이는 것이다. 따라서 산화티탄(TiO_x)의 경우 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} > 0.2$ 의 조건에서는 스퍼터된 Ti가 타겟, 플라즈마 내부 및 기관 표면에서 산소와 복합적으로 반응하여 다양한 sub-oxide를 형성하므로 스퍼터시 결정상이 얻어지지 않는 것으로 추정되었다.

Fig. 5는 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}} = 0.5$, 기관 온도 상온에서 제작한 TiO_2 박막을 $100 \sim 800^\circ\text{C}$ 까지 각각 1시간씩 열처리한 후의 X-선 회절분석 결과로 모두 비정질로 확인되었으며, 이는 전술한 바와 같이 TiO_x 상이 형성된 이후 열처리에 의해서도 추가의 산화나 결정의 분화가 발생하지 않기 때문인 것으로 판단된다. 이상의 TiO_2 박막에 대한 X-선 회절분석으로 부터 TiO_2 박막을 반응성 스퍼터링으로 제작할 때, 산소 분압이 Ti 산화물의 양론성(stoichiometry)을 결정하는데 매우 중요한 인자임을 알 수 있었다.

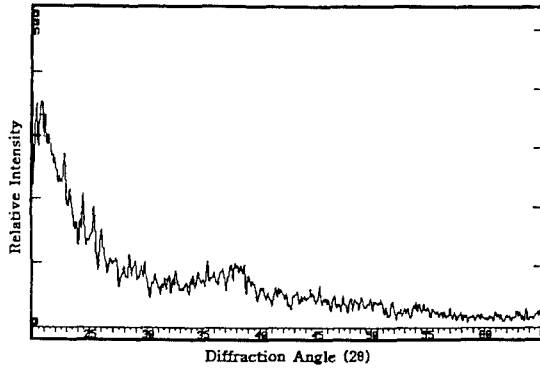


Fig. 4. XRD patterns of TiO₂ films sputtered at 370°C.

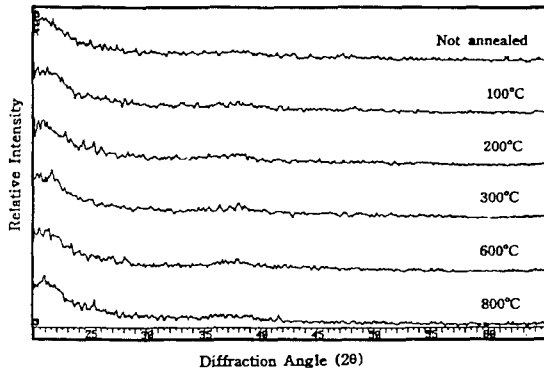


Fig. 5. XRD patterns of annealed TiO₂ films(RT~800°C).

미세구조

박막은 미세구조에 따라 각종 가스 및 수분의 흡착 특성이 변화하며, 적층박막의 경우도 미세구조에 의해 각 층간 계면에서 이종 원소들 사이의 확산 정도가 영향을 받게 되어 전체적으로 광학적 성질에 큰 영향을 미치게 된다¹³⁾.

Fig. 6은 TiO₂ 박막에 대한 다양한 조건에서의 성막 속도 관찰 결과에서 최적의 조건으로 확인된 작업 압력 3×10⁻³torr, 기판 온도 상온, 타겟/기판 간격 6cm, DC 전력 밀도 4.15W/cm², 산소 분압비 P_{O₂}/P_A=0.2의 조건에서 제작된 TiO₂의 박막의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로, 두께 편차 ±5% 이하의 연속적이고 평활한 박막이 얻어졌음을 확인할 수 있었다.

굴절률

유전체/(귀)금속계 적층형 투명 열절연 박막에 있어서 유전체층은 반사방지층의 역할을

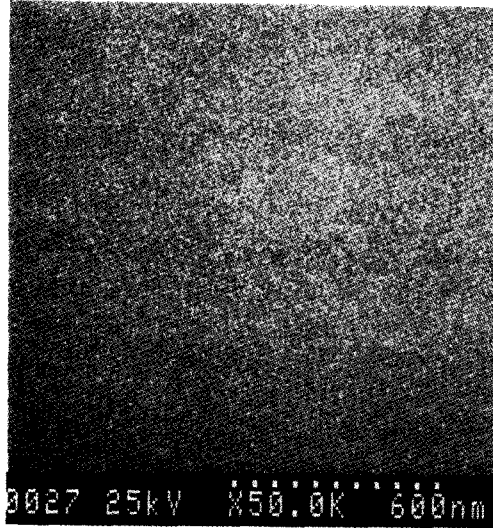


Fig. 6. Surface morphology of TiO₂ films.

하므로 비교적 높은 굴절률(>2)이 요구되는데, 박막의 굴절률은 결정구조, 밀도, 두께, 화학적 조성, 산소함량, 기판온도, 성막속도 등에 의존하며, 이 중에서 특히 박막의 밀도는 굴절률에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 보여 지는데, TiO₂의 경우 밀도는 rutile이 4.27g/cm³, anatase가 3.9g/cm³이며, 밀도와 굴절률이 비례관계인 것으로 보고되고 있다¹⁴⁾.

한편 반응성 스퍼터링에 의한 TiO₂ 박막의 제작시 산소 분압과 굴절률은 반비례 관계인 것으로 알려져 있는데, 이는 산소 분압이 증가할수록 스퍼터되어 기판에 도달하는 Ti 입자들과 산소 분자들 간의 충돌 횟수가 증가하며, 충돌로 인해 형성된 중간 화합물들은 기판에서의 이동도(mobility)가 낮아져 조밀도(packing density)가 낮은 불완전한 결정구조가 형성되기 때문이다. 또한 산소분압의 증가에 의한 타겟 표면 산화의 증가로 성막 속도가 감소하는 것도 결과적으로 박막의 조밀성이 감소하는 원인으로 된다. 반면, 기판 온도가 증가할수록 흡착된 원자의 이동도가 커지므로 결정립의 크기가 증가하며, 따라서 결정립계 면적(grain boundary area) 및 공공(vacancy)이 상대적으로 감소하는 한편, 산소의 흡착 계수(sticking coefficient)가 감소되어 산소가 결핍된 조밀한 결정성 막이 형성되며, 이는 박막의 투과도 저하의 원인이 되기도 한

다.

본 실험에서는 기판 온도, 산소 분압 및 성막 속도등을 일정하게 유지한 상태에서 제작한 TiO_2 박막의 열처리 온도변화에 따른 굴절률 변화를 조사하였다. Fig. 7은 작업 압력 3×10^{-3} torr, 타겟/기판 간격 6cm, 전력 밀도 DC $4.15\text{W}/\text{cm}^2$, 산소 분압 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}=0.2$, 기판 온도 상온의 조건에서 제작한 TiO_2 박막을 $100\sim 800^\circ\text{C}$ 범위에서 각각 1시간 동안 열처리한 후 굴절률 변화를 관찰한 결과로, 열처리 온도의 증가에 따라 굴절률이 2.19부터 2.37까지 점차 증가함을 관찰할 수 있었다. TiO_2 박막의 굴절률 변화에 대해 K. Narashimha²에 의하면 박막의 밀도 및 결정성 증가에 따라 증가한다고 하였으며, H.K.Pulker¹⁴는 기판 온도 및 성막 속도에 따라 증가하며, 산소 분압에 따라서는 감소한다고 보고한 바 있다. Fig. 6의 경우 열처리 온도 조건을 제외한 나머지 실험조건들을 일정하게 유지하였으므로, 굴절률 증가가 박막의 밀도 및/또는 결정성 증가에 의한 것으로 추정할 수 있다. 한편 Fig. 5에서 TiO_2 박막은 $100\sim 800^\circ\text{C}$ 의 전 구간에서 결정성을 나타내지 않는 것으로 판명되었으므로, 본 실험에서 열처리 온도의 증가에 따라 굴절률이 점차 증가함은 박막의 결정화에 의한 영향이 아니라 박막의 밀도 증가에 의한 영향으로 판단된다.

3.2. Ag 박막

결정구조

Fig. 8은 작업 압력 5×10^{-3} torr, Ar

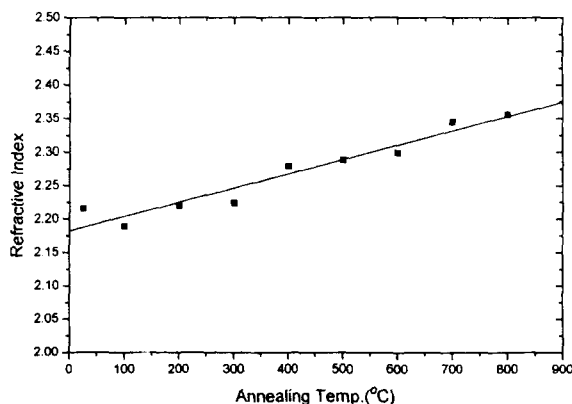


Fig. 7. Refractive index of TiO_2 films for different annealing temperature ($\text{RT}\sim 800^\circ\text{C}$).

60sccm, 타겟/기판 간격 6cm 및 전력 밀도 RF $1.02\text{W}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 기판 온도를 상온 $\sim 370^\circ\text{C}$ 로 변화시켜 제작한 Ag 박막을 X-선 회절 분석한 결과이다. 모든 시료에서 (111)면이 우선 성장 방위로 나타났으며, 상온에서 성막시킨 박막의 경우 (111)면 외에 (200)면 피크도 관찰할 수 있었다. 또한 기판 온도가 증가할수록 전반적으로 결정이 성장하여 뚜렷한 피크를 나타내는 경향을 보였으며, 기판의 온도가 200°C 이상이 되면 저온에서는 보이지 않던 (220)면, (311)면의 피크도 관찰할 수 있었다. 이는 Ag의 융점이 961.93°C 로 비교적 낮아 원자들의 이동도가 크므로 상온에서도 재결정이 일어나는 것으로 알려져 있으며¹⁵, 본 연구에서 제작한 Ag 박막도 Fig. 8에서와 같이 우수한 결정성을 나타내는 것으로 관찰되었다.

Fig. 9는 기판 온도 상온에서 제작한 Ag 박막에 대해, 열처리가 결정성에 미치는 영향

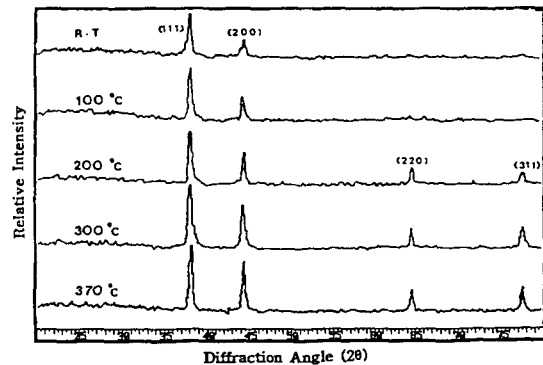


Fig. 8. XRD patterns of Ag films sputtered at different substrate temperature ($\text{RT}\sim 370^\circ\text{C}$)

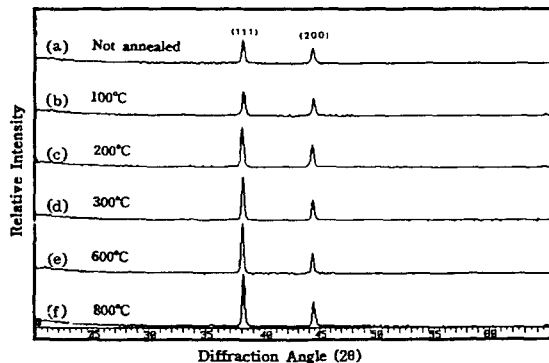


Fig. 9. XRD patterns of annealed Ag films ($\text{RT}\sim 800^\circ\text{C}$).

을 관찰하기 위해 100~800°C에서 1시간 동안 열처리한 후 X-선 회절 분석한 결과로서, Ag 박막은 열처리 온도가 증가함에 따라 (111)면과 (200)면이 계속 성장함을 관찰할 수 있었으므로, 결정성이 증가함을 알 수 있었다.

미세구조

Fig. 10은 작업 압력 5×10^{-3} torr, 타겟/기판 간격 6cm, 전력 밀도 RF 1.02W/cm² 및 Ar 60sccm의 조건에서 기판 온도를 상온~300°C로 변화시키며 제작한 Ag 박막의 미세구조를 주사전자현미경으로 관찰한 결과로,

모든 온도 구간에서 등축상의 결정립을 관찰할 수 있었다. 스퍼터링에 의해 제작된 박막의 결정립 형태는 기판 온도 및 작업 압력 등 스퍼터 변수에 따라서 변화되는데, 원자 이동도가 큰 원소들은 등축상의 모양을 지니며, 원자 이동도가 작은 원소들은 비정질형태로 성장하거나 주상정의 모양을 갖는 것이 일반적인 현상으로 알려져 있다¹⁶⁾. Ag 박막의 경우 전술한 X-선 회절 분석에서 언급하였듯이 원자들의 이동도가 크므로 등축상의 형태로 성장하는 것으로 판단된다. 한편 기판 온도의 증가에 따라 Ag 박막의 결정립 크기는 점차

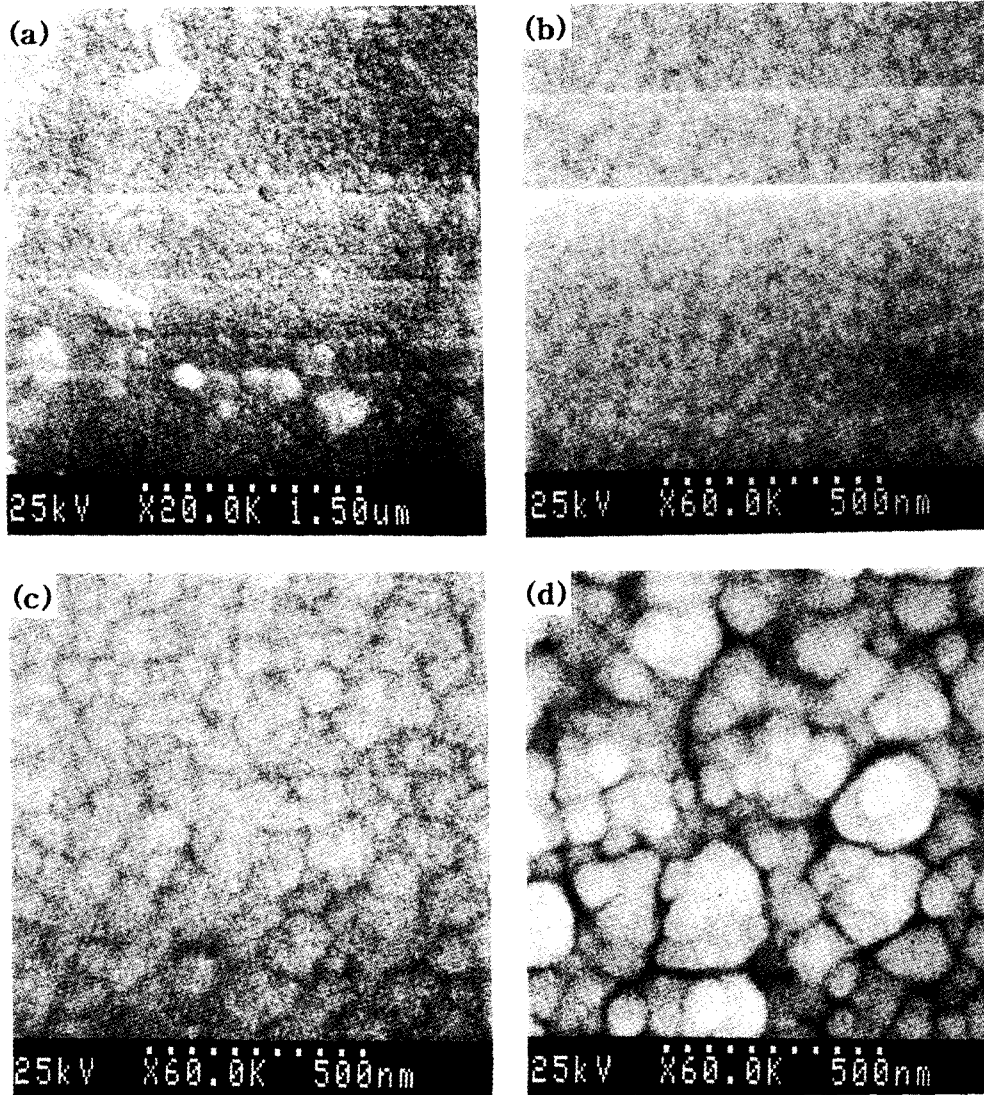


Fig. 10. Surface morphology of Ag films deposited at different substrate temperature.
 (a) RT, (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C

증가하며, 결정립 갯수는 점차 감소하는 경향을 관찰할 수 있는데, 이는 기판 온도의 증가에 따라 결정의 성장 속도가 핵생성 속도에 비해 빨라지기 때문인 것으로 보여진다.

4. 결 론

1) 인가 전력 $4.15\text{W}/\text{cm}^2$ 의 조건에서 반응성 스퍼터링에 의한 TiO_2 박막의 제작시, '금속모드'에서 '유전체모드'로 스퍼터모드의 전이 발생하는 임계 산소 분압비는 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}=0.2$ 로 관찰되었으며, 이때의 TiO_2 박막은 α - TiO_2 의 결정구조를 갖는 것으로 판명되었다.

2) 임계산소 분압을 초과한 $P_{\text{O}_2}/P_{\text{Ar}}>0.2$ 에서 제작된 TiO_2 박막은 기판 온도($\text{RT}\sim 370^\circ\text{C}$) 및 열처리 온도($100\sim 800^\circ\text{C}$)의 증가에 관계없이 비양론성(non-stoichiometric) 화합물로 관찰되어, 산소 분압비가 TiO_2 조성 제어에 가장 중요한 변수임을 알 수 있었다.

3) TiO_2 박막은 열처리 온도의 증가($100\sim 800^\circ\text{C}$)에 따라 굴절률이 약간씩 증가($2.19\sim 2.37$) 하였으나, X-선 회절시험 결과 전 온도 구간에서 모두 비정질로 확인되어 굴절률 증가는 밀도증가에서 기인하는 것으로 보여진다.

4) Ag 박막은 원자의 이동도가 크므로 상온에서 스퍼터한 경우도 우선 성장방향인 (111)면과 함께 (200)의 피크를 갖는 결정 배향성을 보였으며, 기판 온도($\text{RT}\sim 370^\circ\text{C}$) 및 열처리 온도($100\sim 800^\circ\text{C}$) 증가에 따라 등축상의 결정립 성장을 관찰할 수 있었다.

참 고 문 헌

- Li-Jian Meng, M. Andritschky and M. P. dos Santos: Thin Solid Films, 223 (1993) 242
- K. Narashimha Rao and S. Milhan: J. Vac. Sci. Tech., 4 (1990) 3260
- L. Holland and G. Siddal: Vacuum, 4 (1953) 375
- S. Schiller, U. Heisig et al: Thin Solid Films, 63(1979) 369
- J. A. Thornton: Depo. Tech. Films and Coating, Noyer Publ., New Jersey, (1982) 170
- K. Reichort and X. Jiang: Thin Solid Films, 191 (1990) 91
- J. Heller, : Thin Solid Films, 17 (1973) 163
- S. Schiller et al: Thin Solid Films, 64 (1979) 455
- E. Holland and D. S. Campbell: J. Mat. Sci., 3 (1968) 544
- W. T. Pawlewicz and R. Busch: Thin Solid Films, 63 (1979) 251
- S. Schiller, G. Beister and W. Steber: Thin Solid Films, 83 (181) 239
- L. J. Meng and M.P. dos Santos: Thin Solid Films, 226 (1993) 32
- C. Holm: J. Appl. Optics, 12 (1979) 1978
- H. K. Pulker, G. Paesold and E. Ritter: Appl. Optics, 12 (1976) 2986
- R. C. Ross: Solar Energy Materials, 21 (1990) 25
- R. Mossier, A. P. Gili and R. A. Roy: J. Vac. Sci. Tech., 2(1984) 500
- Li-Jian Meng, M. Andritschky and M. P. dos Santos: Thin Solid Films, 223 (1993) 242

1. Li-Jian Meng, M. Andritschky and M. P.